

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-000551

(43)Date of publication of application : 06.01.1986

(51)Int.Cl.

C22C 27/06

C22C 19/05

C22C 30/00

C22C 38/52

(21)Application number : 59-120104

(71)Applicant : NIPPON KOKAN KK <NKK>

(22)Date of filing : 13.06.1984

(72)Inventor : TAMURA MANABU
YAMANOUCHI NAOJI(54) HEAT RESISTANT ALLOY HAVING SUPERIOR CORROSION RESISTANCE IN HIGHLY
OXIDIZING AND SULFURIZING CORROSIVE ATMOSPHERE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide superior corrosion resistance in a highly oxidizing and sulfurizing corrosive atmosphere to a heat resistant alloy consisting of specified percentages of C, Cr, Ni, Co and Fe by forming a single-phase structure having a face-centered cubic structure and by specifying the surface hardness.

CONSTITUTION: The composition of a heat resistant alloy is composed of $\leq 0.1\text{wt\% C}$, $22\text{W}45\text{wt\% Cr}$, $18\text{W}70\text{wt\% Ni+Co}$ and the balance Fe with inevitable impurities, and a single-phase structure having a face-centered cubic structure is formed. The surface hardness of the alloy is regulated to ≥ 350 Vickers hardness under 100g load by cold working. The heat resistant alloy having superior corrosion resistance in the highly oxidizing and sulfurizing corrosive atmosphere under \geq about 10-10atm. partial pressure of oxygen and \geq about 10-8atm. partial pressure of sulfur is obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection][Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection][Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

③ 公開特許公報(A)

昭61-551

⑪ Int. Cl.⁴

C 22 C 27/06
19/05
30/00
38/52

識別記号

庁内整理番号

6411-4K
7518-4K
6411-4K
7147-4K

⑬ 公開 昭和61年(1986)1月6日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 強酸化かつ強硫化の腐食雰囲気での耐食性に優れた耐熱合金

⑮ 特 願 昭59-120104

⑯ 出 願 昭59(1984)6月13日

⑰ 発 明 者 田 村 学 神奈川県三浦郡葉山町堀内72番地

⑱ 発 明 者 山之内 直次 横浜市戸塚区品濃町13番地

⑲ 出 願 人 日本鋼管株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目1番2号

⑳ 代 理 人 弁理士 潮谷 奈津夫 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

強酸化かつ強硫化の腐食雰囲気での耐食性に優れた耐熱合金

2. 特許請求の範囲

C : 0.1 wt %以下、

Cr : 22 ~ 45 wt %、

Ni + Co : 18 ~ 70 wt %、

残り : Feおよび不可避不純物、

からなる面心立方構造の单相組織の耐熱合金であつて、表面の冷間加工により表面硬さを荷重100gのピツカース硬度で350以上としたことを特徴とする強酸化かつ強硫化の腐食雰囲気での耐食性に優れた耐熱合金。

3. 発明の詳細な説明

[発明の技術分野]

この発明は、強酸化かつ強硫化の腐食雰囲気での耐食性に優れた耐熱合金に関するものである。

[従来技術とその問題点]

火力発電所用大型ボイラの高温蒸気発生用および熱交換器用の過熱器管または再熱器管は、燃料中の不純物に由来するS、V、Na、Kなどと燃焼用空気に由来する酸素とにより、激しい酸化-硫化腐食を受ける。この腐食が大きく進んで管の肉厚が減少すると管が受ける応力が増大するから、破断事故を発生する危険が生ずる。そのため、過熱器管、再熱器管などには、18-8系ステンレス鋼など耐食性の高い合金材料が使用されている。しかし、現状では、これら耐食性の高い合金材料といえども、激しい酸化-硫化腐食に対しては充分でない。

このような酸化-硫化腐食を防ぐためには、一般に、(1)ボイラの燃料に不純物の少ない良質なものを用いる、(2)MgOなどの腐食抑制剤をボイラ内に導入する、(3)クロムメツキ処理、クロム拡散浸透処理などの表面処理を管に施して、管の耐食性

を向上させることが考えられる。

しかし、これら(1)~(3)の方法は次のような難点がある。(1)の方法：燃料費が高つく。従つて、経済的見地から簡単に実施するというわけにはいかない。(2)の方法：MgOなどの添加によつて十分な効果をあげるためには、莫大な量を添加する必要がある。この方法も実用的でない。(3)の方法：クロムメッキ処理、クロム拡散浸透処理は、長尺の管に均一に施すことが難しく、これによつて管の耐食性を向上させることは困難である。

そこで、激しい酸化-硫化腐食に対して耐食性に優れた耐熱合金が要望されている。

一般に、合金鋼が18-8系ステンレス鋼からNi基合金(例えばインコネル617)になるに従つて、強度および耐食性が増すことが知られている。しかし、これが成立するのは、強酸化の腐食雰囲気においてであり、低酸化または強硫化の腐食雰囲気およびハロゲンを含む腐食雰囲気では成立しない。例えばNi基超合金は、酸化腐食雰囲気では優れた耐食性を示すが、強硫化の腐食雰囲気

では Ni_3S_2 を形成して耐食性を劣化する。

また、ショットブラストなど表面冷間加工によつて合金鋼の耐酸化性を改善できることについては、多くの報告がある。例えばボイラでの水蒸気酸化について、SUS321HTB鋼(18-8系ステンレス鋼)の管の内面にショットブラスト加工を施すと、実質的に酸化が起こらなくなると報告されている。

しかし、表面冷間加工によつて全ての合金鋼の耐酸化性が改善されるものではない。例えばショットブラスト加工は、逆に条件によつては耐酸化性を損なう報告もある。従つて、例えばインコイ800合金およびそれ以上の高級合金は水蒸気酸化に対して極めて優れた耐食性を示すが、これに表面冷間加工を施すことは、耐酸化性を損う虞れもあり、耐酸化性を損わないまでも他の性能を害する可能性もある。

このように、合金鋼の耐食性と言つても、腐食環境が違つて耐食性を示さなかつたり、表面冷間加工による耐食性の向上と言つても、必ずしも全

ての合金鋼の耐食性が向上するものではなかつたりして、表面冷間加工による耐食性を含めて合金鋼自体の耐食性を向上させることについては、一律に論ぜられない。まして、強酸化かつ強硫化の腐食雰囲気での耐食性に優れた合金については、ほとんど未知であるのが実状である。

〔発明の目的〕

この発明は、上述の現状に鑑み、火力発電所用大型ボイラの過熱器管、再熱器管などが曝される強酸化かつ強硫化の腐食雰囲気での耐食性に優れた耐熱合金を提供することを目的とする。

〔発明の概要〕

この発明の耐熱合金は、

C : 0.1 wt% 以下、

Cr : 22 ~ 45 wt%、

Ni + Co : 18 ~ 70 wt%、

残り : Feおよび不可避不純物、

からなる面心立方構造の単相組織の耐熱合金であつて、表面の冷間加工により表面硬さを荷重100gのピツカース硬度で350以上としたことに特

徴を有する。

〔発明の構成〕

この発明で、強酸化かつ強硫化の腐食雰囲気とは、例えば火力発電所用大型ボイラの高圧蒸気発生用および熱交換器用の過熱器管、再熱器管などが曝されるような雰囲気を言い、より具体的には、酸素分圧 P_{O_2} が 10^{-10} 気圧以上であつて、かつ硫化分圧 P_{S_2} が 10^{-8} 気圧以上である雰囲気を言う。

この発明で、合金の成分組成を、C : 0.1 wt% 以下、Cr : 22 ~ 45 wt%、Ni + Co : 18 ~ 70 wt%、残り : Feおよび不可避不純物と定めたのは、次の理由からである。

C : Cは高温強度を向上させる作用をもつ有効な元素であるが、多量のCは溶体化処理時にマトリックスに溶け込まず、また溶け込んだとしても高温での使用中に、そのほとんどがCr炭化物として析出して耐食性を損う。従つて、このようなCが溶け込まないことやCr炭化物の析出を防止することから、Cは0.1 wt%以下と定めた。

Cr : Crが22 wt%未満では、たとえ合金の炭

面硬さを高めても、強酸化かつ強確化の腐食雰囲気での耐食性が充分でない。またCrが45wt%を超えると、合金の表面硬さを高めることによる耐食性の向上効果が余り増加しない。一方、Cr含有量が増加するとそれだけ合金のコストが高くなる。以上の理由から、Crは22~45wt%と定めた。

Ni + Co : Ni は合金の結晶構造を面心立方構造(fcc)とする上に不可欠な元素であり、18wt%未満ではfcc構造の単相組織とすることが不可能となるので、その下限を18wt%と定めた。CoもNiと同様な効果を有し、Niの一部または全部を同量のCoで置換することができる。これらの元素の上限は特に制限されないが、市販スクラップを利用した母合金の活用を図り、安価な合金を提供しようとする、合金中には相当量のFeが混入してくるようになる。このような観点からNi + Coの上限は70wt%と定めた。

この発明で、合金の組織を、上記した成分組成を有する高Cr系合金のfcc構造の単相組織とした

のは、フェライト系の高Cr合金は、相の析出により極めて脆くなることと、fcc構造以外の組織造のものはfcc造のものより一般に高温強度が劣ることからである。

この発明で、合金の表面硬さをビツカース硬度Hvs(荷重100g)で350以上としたのは、上記した成分組成を有するfcc構造の単相組織からなる合金に、強酸化かつ強確化の腐食雰囲気での耐食性を充分に賦与するためである。合金の表面硬さがビツカース硬度で350未満では、その成分組成および組織構造が、この発明で規定するものであつても、充分な耐食性が安定して賦与されない。

なお、この発明の合金として、上記した成分以外に、脱酸剤あるいは強度向上元素として、Si : 2wt%以下、Mn : 2wt%以下、MoまたはW : 10wt%以下、Ti : 3wt%以下、Nb : 3wt%以下、Al : 3wt%以下の1種または2種以上をさらに含有させたものを用いても、この発明の効果は何ら損われることなく発揮することが確認されてい

る。この場合、Si、Mo(またはW)、Ti、NbおよびAlは、いずれもfcc構造の形成を助けbcc構造の形成を助長する傾向をもつため、上記した範囲を越えて含有させると相バランスがくずれてくるので、規定以下におさめる必要がある。またMnは2wt%を越えて含有させると、溶接性および加工性を損うので、2wt%を上限とする。

〔実施例〕

次に実施例によりこの発明を説明する。

第1表に示すように、9種類のCr-Ni-Fe系の合金に溶体化処理をしたのち、表面冷間加工を与えて、本発明例合金I、P、R、Uと比較例合金A、B、C、D、E、F、G、H、O、Q、S、T、V、W、X、Yとを得、次いで、これを供試材として石炭灰腐食試験を行ない、腐食減量 ΔW を求めた。

ここで、比較例合金のうちA~GおよびV~Yは、合金の成分組成をこの発明の範囲外としてある。またO、Q、SおよびTは、合金の成分組成はこの発明の範囲内であるが、表面硬さをこの発

明の範囲外としてある。

表面冷間加工は、グラインダ加工、ステールシヨット加工および切削加工の3種類(但し、切削加工は比較例合金Tのみ)で、合金の表面硬さがビツカース硬度Hvsで260~551となる範囲で行なつた。合金表面のビツカース硬度Hvsは、ビツカース硬度計の圧子の負荷を100grとして測定した。

石炭灰腐食試験は、 Na_2SO_4 34wt%、 K_2SO_4 41wt%、 Fe_2O_3 25wt%からなる石炭灰を合金表面に塗布したのち、 SO_2 1%、 O_2 5%、 CO_2 10%、残部 N_2 からなる強酸化かつ強確化の腐食雰囲気中、温度700℃、時間100hrの条件で行なつた。

石炭灰腐食試験による腐食減量 ΔW を添付の図面に示す。また、溶体化のままの場合の腐食減量 ΔW (ST)と表面冷間加工を加えた場合の腐食減量 ΔW (加工)とから、表面冷間加工によつて耐食性の改善される割合を示す耐食性の改善率 η (%)を、下式より求めて第1表に併せて示す。

	成 分 組 成 (wt %)											結 晶 化 処 理 後 の 加 工 法	表面粗さ Hvs	腐食量 ΔW (mg/cm ²)	耐食性の 改善率 (%)
	C	Si	Mn	Ni	Cr	Co	Fe	Mo	Ti	Nb	Al				
比較例 A	0.01	0.5	0.5	bal	9.8	—	—	—	—	—	—	溶体化のまゝ	173	427	—
比較例 B												グラインダ	260	411	4
比較例 C												溶体化のまゝ	185	151	—
比較例 D	0.06	0.5	1.6	10	18	—	bal	—	—	—	—	グラインダ	280	129	16
比較例 E												ショット	405	120	21
比較例 F	0.08	0.6	1.4	31.8	20.0	—	bal	—	0.40	—	0.43	溶体化のまゝ	196	95	—
比較例 G												ショット	380	65	32
比較例 H	0.06	0.5	1.2	20.3	24.1	—	bal	—	—	—	—	溶体化のまゝ	187	78	—
本発明例 I												グラインダ	493	29	49
比較例 O	0.06	—	—	bal	29.1	—	9.5	—	—	—	—	溶体化のまゝ	197	35	—
本発明例 P												ショット	551	11	69
比較例 Q	0.07	—	—	bal	25.5	12.1	—	8.2	—	—	1.1	溶体化のまゝ	220	38	—
本発明例 R												グラインダ	421	12	68
比較例 S	0.06	—	—	bal	36.1	—	17.0	—	—	0.5	—	溶体化のまゝ	206	20	—
比較例 T												切 削	262	17	15
本発明例 U												グラインダ	539	6	70
比較例 V	0.01	—	—	bal	50.0	—	—	—	—	—	—	溶体化のまゝ	260	18	—
比較例 W												ショット	503	10	45
比較例 X	0.01	—	—	bal	60.0	—	—	—	—	—	—	溶体化のまゝ	300	22	—
比較例 Y												ショット	546	15	32

図 1 表

$$\eta = \frac{\Delta W(ST) - \Delta W(加工)}{\Delta W(ST)} \times 100$$

図面から明らかなように、酸化作用と還元作用とが加わる強酸化かつ強還元化の腐食雰囲気中では、合金中のCr含有量が多くなるに従って、溶体化したまゝの合金の耐食性が大きくなるが、その合金に表面冷間加工を加えることによつて、耐食性が更に著しく向上することがわかる。

この表面冷間加工による耐食性の向上効果は、Crが22 wt %以上でない限り著でない。従来、18 %Crオーステナイトステンレス鋼に表面冷間加工を加えると、水蒸気酸化に対する耐食性の向上に有効であることが知られていたが、この強酸化かつ強還元化の腐食雰囲気ではそれが成立せず、Crを22 wt %以上にしなければならぬことがわかる。

Crが45 wt %を超えると、表面冷間加工による耐食性の向上効果は小さくなる。このような高Cr域の合金では、しばしば図1第2相の析出が起こるので、Crが45 wt %を超える合金は溶媒材料

として不適当である。

本発明例合金I、P、RおよびUの組成から明らかなように、合金がCr、Ni、CoおよびFeの他に、Mo、Si、Mn、Al、Ti、Nbを含んでいても、この発明の効果は認められないことがわかる。

〔発明の効果〕

以上の実施例からも明らかなように、この発明の耐熱合金は、強酸化かつ強還元化の腐食雰囲気に対して優れた耐食性を有する。

4. 図面の簡単な説明

図面は、この発明の合金および比較のための合金の石炭灰腐食試験による腐食減量を示すグラフである。

出願人 日本鋼管株式会社

代理人 朝谷 泰隆夫(他2名)

